

Д. Н. Давыдов, А. П. Оконечников

## РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В СУЛЬФИДЕ ЦИНКА

Сульфид цинка имеет значительный потенциал как перспективный материал силовой оптики, но наличие дефектов и примесей оказывает значительное влияние на свойства реальных образцов. Использование ионизирующих излучений для контролируемого создания дефектов позволяет изучать природу дефектов и их влияние на свойства материалов. Рассматриваются проблемы исследования их влияния и трудности его однозначной интерпретации. Поднимается вопрос влияния примесей и дефектов в облучаемых образцах на образование радиационных дефектов. Важным выводом является то, что при облучении электронами предварительно деформированные образцы демонстрируют более высокую радиационную стойкость при малых флюенсах до  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ , при больших флюенсах более радиационно-стойкими оказывались исходные образцы с меньшей исходной плотностью дефектов.

**Ключевые слова:** *сульфид цинка, дефект, примесь, дислокация, спектр.*

Zinc sulfide shows the great potential as the perspective material in the power quantum optic, but the problem is the influence of defects and admixtures on the different properties of the materials. The usage of ionizing radiation for the controlled creation of defects allows us to study the nature of the defects and their influence on the properties of materials. The problems are of the study of their impact and the difficulties of their correct interpretation. The actual question is the issue of the effect of impurities and defects in irradiated samples on the formation of radiation-induced defects. An important conclusion is that under electron irradiation pre-deformed samples show a higher radiation resistance at low fluences up to  $10^{17} \text{ cm}^{-2}$ , as at high fluences more radiation-resistant proved initial samples with lower initial density of defects.

**Keywords:** *zinc sulfide, defect, admixture, dislocation, spectrum.*

Сульфид цинка, относящийся к группе соединений  $A^2B^6$ , известен как сцинтиллятор с высоким световым выходом. Он используется для регистрации тяжелых заряженных частиц. Помимо этого, высокая эффективность излучательной рекомбинации электронов и дырок данного материала открывает возможности для использования его в качестве активного элемента полупроводникового лазера с электронной накачкой, кроме того, ZnS является перспективным материалом силовой квантовой оптики.

Важнейшими в радиационной физике широкозонных полупроводников, к которым относится сульфид цинка, являются механизмы образования дефектов решетки, стабильность свойств облученных образцов, влияние исходной структуры и примесей, содержащихся в образце, на радиационное дефектообразование.

Изучение свойств сульфида цинка в значительной степени затрудняется сложностью получения материала с малым количеством собственных дефектов,

сильным влиянием дефектов и примесей на оптические, люминесцентные и фотоэлектрические свойства кристаллов. Исследования по изучению свойств полупроводниковых материалов  $A^2B^6$ , связанных с наличием упругих и электрических полей дислокаций, показали, многие свойства таких кристаллов зависят от типа и плотности дислокаций, их взаимодействия с другими дефектами [1].

Использование ионизирующих излучений для контролируемого создания дефектов позволяет изучать природу дефектов и их влияние на свойства материалов. Важным является то обстоятельство, что соединения  $A^2B^6$  характеризуются большим разнообразием простых точечных дефектов решетки, к которым относятся вакансии в обеих подрешетках, междоузельные атомы, дефекты взаимного замещения атомов. Каждый из этих дефектов может занимать различные положения в решетке и существовать в нескольких зарядовых состояниях. При облучении образцов  $ZnS$  заряженными частицами, нейтронами и  $\gamma$ -квантами происходит образование дефектов решетки, которые вступают во взаимодействие как между собой, так и с содержащимися в исходном образце примесями. Результатом такого взаимодействия становится образованием сложных дефектов, затрудняющих интерпретацию свойств полученных после облучения образцов, которые, как правило, содержатся в реальных, даже нелегированных кристаллах в достаточно высоких концентрациях.

Для всех соединений  $A^2B^6$  при облучении обнаружены резкие пороги скорости дефектообразования, зависящие от энергии электронов. Данный факт указывает, что основным механизмом, приводящим к смещению атомов, является упругое резерфордовское рассеяние электронов на атомных ядрах. Методом термостимулированной люминесценции были вычислены по полученным экспериментальным данным значения пороговой энергии смещения атомов:  $9,7 \pm 0,2$  эВ для атомов цинка,  $15,4 \pm 0,5$  эВ для атомов серы [2].

Необходимо отметить, что экспериментально произведено определение пороговых энергий смещения для всех соединений  $A^2B^6$ . Несмотря на это, исследования, направленные на их уточнение проводятся до сих пор. Данные о зависимости пороговой энергии от таких факторов как анизотропия образования смещенных центров, температура облучения, уровень ионизации в процессе облучения, исходная дефектность облучаемых кристаллов облучаемых соединений, в полном объеме не получены.

Кроме того, при рассмотрении механизмов создания дефектов в соединениях  $A^2B^6$  необходимо учитывать наличие преобразования различных локальных центров в кристаллах, обусловленное их перезарядкой под действием возбуждающих факторов [3]. Данные процессы известны как фотохимические реакции и в значительной мере контролируются диффузией собственных дефектов и ряда примесей в области комнатных температур.

Вопросы закономерности накопления и отжига радиационных дефектов в сульфиде цинка имеют значительный научный и практический интерес.

Так, при облучении электронами с энергией 15 МэВ в диапазоне флюенсов  $10^{16} \dots 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  монокристаллов, содержащих дислокации, полученные экспериментальные данные продемонстрировали более высокую радиационную стойкость деформированных кристаллов при малых флюенсах (до  $10^{17} \text{ см}^{-2}$ ), при больших флюенсах более радиационно-стойкими оказывались исходные образцы [4]. Плотность дислокаций составляла  $10^6 \text{ см}^{-2}$  для исходного кристалла и  $10^{10} \text{ см}^{-2}$  для деформированного.

Важную роль в образовании радиационных дефектов играют неконтролируемые и легирующие примеси в облучаемых образцах. В исходных образцах с меньшей плотностью дислокаций пары Френкеля преимущественно взаимодействуют с примесными атомами, образуя комплексные дефекты, при этом аннигиляция создаваемых пар замедляется.

В деформированных кристаллах примесь сосредоточена преимущественно на дислокациях, объем кристалла обеднен ей, и возникающие радиационные дефекты в основном аннигилируют. В то же время, по мере их накопления и увеличения концентрации в образце, возникают радиационно-стимулированные потоки к дислокациям, начинает проявляться в значительной мере пространственное разделение компонентов френкелевских пар за счет упругих и электрических полей дислокаций, приводящее к возрастанию скорости дефектообразования.

Экспериментально было установлено существенное влияние исходных дислокаций в кристалле сульфида цинка на кинетику накопления дефектов Френкеля при высокотемпературном облучении [5].

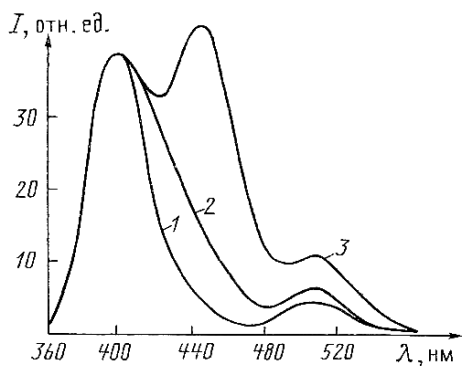


Рис. 1. Нормированный спектр фотолюминесценции монокристаллов при температуре 80 К

При облучении кристалла электронами с энергией 15 МэВ, происходит значительное изменение спектра фотолюминесценции образца ZnS. На рис. 1 представлены нормированные спектры фотолюминесценции, снятые при температуре 80 К, исходного (1), облученного при 40 °С (2) и 150 °С (3) образцов. Виден рост интенсивности фотолюминесценции в области 400...600 нм, обусловленный генерацией радиационно-индуцированных точечных дефектов — френкелевских пар.

После облучения появляется полоса с максимумом около 444 нм, которая наиболее интенсивна в спектре образцов, облученных при температуре 150 °С.

При исследовании влияния облучения  $\gamma$ -квантами на спектр фотолюминесценции самоактивированных кристаллов ZnS облучение не привело к появлению в спектрах излучения новых полос, изменение формы спектра было незначительным [6]. Установлено снижение интенсивности люминесценции при росте дозы облучения в пределах от  $10^4$  до  $10^6$  Р, что авторы связывают с возникновением радиационных дефектов, проявляющихся как центры безызлучательной рекомбинации. В то же время при дальнейшем росте дозы излучения наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, что в свою очередь авторы связывают с частичным отжигом образовавшихся центров под действием излучения, а также возрастанием числа излучательных центров, ответственных за полосу спектра 466 нм.

При исследовании оптического поглощения в сульфиде цинка, обусловленного центрами F-типа (полосы 430 и 540 нм), в качестве объекта исследования были выбраны нелегированные монокристаллы и поликристаллы. Облучение образцов проводилось при температуре 300 К электронами с энергией 5 МэВ флюенсом  $1,7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$  [7].

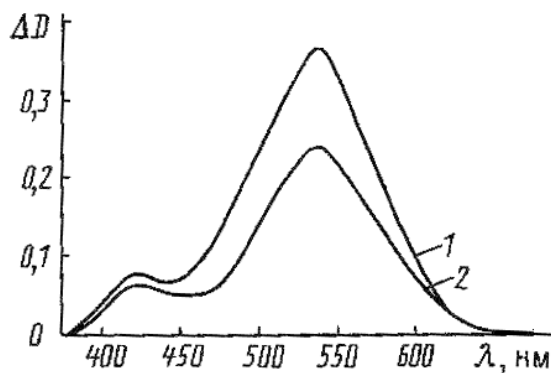


Рис. 2. Дополнительное оптическое поглощение монокристалла (1) и поликристалла (2) сульфида цинка после возбуждения УФ-светом

Как видно из спектров, представленных на рис. 2, коэффициенты оптического поглощения монокристаллов превышали коэффициенты поликристаллов в измеряемом диапазоне длин волн. Установлено, что концентрация центров F-типа в поликристаллах меньше, чем в монокристаллах в идентичных условиях облучения. Различие в концентрациях  $F^+$ -центров обусловлено тем, что в монокристаллах концентрация созданных облучением вакансий и центров захвата выше, чем в поликристаллах. На основании полученных данных, был сделан вывод о том, что концентрация вводимых точечных дефектов в облученных электронами монокристаллах превышает концентрацию в поликристаллах.

Полученные различными авторами выводы о механизмах образования радиационных дефектов часто противоречивы. Единого понимания происходящих

при облучении сульфида цинка процессов, приводящих к образованию дефектов, их взаимодействия нет. Изменение свойств материала, обусловленное радиационными дефектами, имеет различные толкования. Это обусловлено, с одной стороны, сложностью объекта исследования, а с другой — указывает на необходимость использования комплексных методик изучения свойств облученных образцов.

### Литература

1. Никитенко В. И., Осипьян Ю. А. Влияние дислокаций на электрические, оптические и магнитные свойства кристаллов // Проблемы современной кристаллографии. М.: Наука, 1975. С. 239–251.
2. Bryant F. J., Hamid S. A. Electron Irradiation and Trapping Center in Zinc Sulphide Single Crystals // Phys. Stat. Sol. 1970. V. 2, N 3. P. 597–605.
3. Шейнкман М. К., Корсунская Н. Е. Фотохимические реакции в полупроводниках типа  $A^2B^6$  // Георгобиани А. Н., Шейнкмана М. К. Физика соединений  $A^2B^6$ . М.: Наука, 1986. С. 109–145.
4. Оконечников А. П., Кассандров И. Н. Закономерности накопления и отжига радиационных дефектов в облученном электронами сульфиде цинка, содержащем дислокации // Модификации свойств материалов пучками заряженных частиц — Св. Т. 2 С. 135–139.
5. Оконечников А. П., Кассандров И. Н., Гаврилов Ф. Ф., Полетаев А. В. Журнал прикладной спектроскопии. 1987. Т. 47.. С. 54–58.
6. Абасова А. З., Лепнева Л. С., Туницкая В. Ф. ЖПС. Т. 39. 1983. С. 856–857.
7. Оконечников А. П., Лифенко В. М., Кассандров И. Н., Гаврилов Ф. Ф. Журнал прикладной спектроскопии. 1994. Т. 60. С. 349–352.